

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-209178

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/004

H05K 3/28

(21)Application number : 2000-016757

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.2000

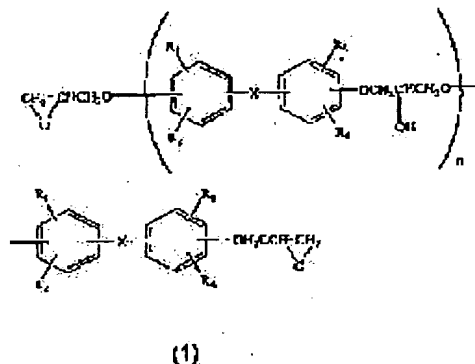
(72)Inventor : KOYANAGI TAKAO
YOKOSHIMA MINORU

(54) PHOTO CATIONIC CURABLE DRY FILM RESIST AND ITS CURED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photo cationic curable dry film resist which is developable with an aqueous alkali solution, assumes the shape of a solventless dry film resist, forms a resin layer excellent in developability, photosensitivity and surface curability and gives a cured body excellent in bending and breaking resistances, solvent, acid and heat resistances, etc., and a cured body of the dry film resist.

SOLUTION: In the photo cationic curable dry film resist comprising a structure with a resin composition held between a support film and a protective film, the resin composition contains a polycarboxylic acid resin (A) which is a reaction product of an addition product of an epoxy resin (a) having 200-400 g/equiv. epoxy equivalent obtained by modifying the alcoholic hydroxyl groups of a compound of formula 1 to glycidyl and a monocarboxylic acid (b) with a dibasic acid anhydride (c), a photo cationic polymerization initiator (B) and a curing component (C) as essential components.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

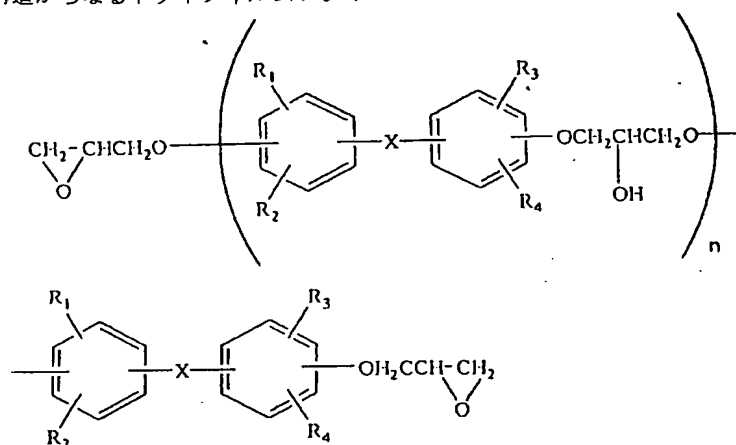
Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルムレジ*

*ストにおいて、該樹脂組成物が、式(1)

【化1】



(1)

(式中、R1、R2、R3、R4は、それぞれ水素原子、C1～C4のアルキル基又はハロゲン原子を示し、Xはそれぞれ置換基を有していても良いメチレン基、スルホニル基またはカルボニル基を示し、nは平均値で1～10の数を表す。)で表される化合物のアルコール性水酸基におけるグリシジル化合物であってエポキシ当量が200～400g/当量であるエポキシ樹脂(a)とモノカルボン酸(b)との付加生成物と二塩基酸無水物(c)との反応生成物であるポリカルボン酸樹脂(A)、光カチオン重合開始剤(B)及び硬化成分(C)を必須成分とする樹脂組成物であることを特徴とする光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト。

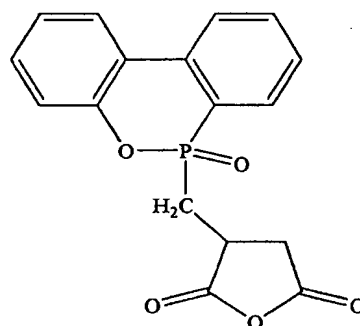
【請求項2】モノカルボン酸(b)が、アルコール性ヒドロキシ基を有するモノカルボン酸化合物である請求項1記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト。

【請求項3】アルコール性ヒドロキシ基を有するモノカルボン酸化合物が、ジメチロールプロピオン酸またはジメチロールブタン酸である請求項1または請求項2に記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト。

【請求項4】モノカルボン酸(b)の付加率が、エポキシ樹脂(a)のエポキシ当量の10～70モル%である請求項1乃至請求項3のいずれか一項記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト。

【請求項5】二塩基酸無水物(c)が、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸または、下記式(2)

【化2】



(2)

の中から選択してなる1種または2種以上の二塩基酸無水物である請求項1乃至請求項4のいずれか一項記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト。

【請求項6】ポリカルボン酸樹脂(A)の固形分酸価が、50～150mg・KOH/gの範囲にある請求項1乃至請求項5のいずれか一項記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト。

【請求項7】請求項1乃至請求項6のいずれか一項記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストを保護フィルムを剥離しながら、基板に熱圧着する工程、支持フィルム上にパターンマスクを置き露光する工程、露光後加熱を行う工程、支持フィルムを剥離する工程、アルカリ現像液にて現像する工程及びポストキュアをする工程を経て硬化パターンを得ることを特徴とするパターンニング方法。

【請求項8】請求項7に記載の光カチオン硬化型樹脂組成物の硬化物。

【請求項9】請求項8に記載の硬化物の層を有するプリ

ント基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト及びその硬化物に関し、特にフレキシブルプリント配線基板用レジストに有用な組成物並びにその硬化物に関する。更に詳しくは、フレキシブルプリント配線基板製造の際のソルダーレジスト、メッキレジスト及び層間絶縁膜等に使用でき、無溶剤の形態を取り、光に対する感度が高く、希アルカリ水溶液中で現像が可能であり、その硬化物は、表面硬化性、密着性、耐薬品性、耐金メッキ性、耐熱性等に優れたレジストインキに適した組成物、その硬化物及びそれを用いたプリント配線基板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、省資源、省エネルギー、作業性向上、生産性向上などの理由により各種分野において紫外線硬化型組成物が多用されてきている。プリント配線基板加工分野においても同様の理由によりソルダーレジストインキ、マーキングインキ等種々のインキが従来の熱硬化型組成物から紫外線硬化型組成物へと移行している。例えば、特公昭56-40329号公報には、エポキシ樹脂の光重合性 α 、 β -不飽和カルボン酸付加生成物と二塩基性カルボン酸無水物との反応生成物、光重合性単量体及び光重合開始剤を含有する硬化性感光材料が記載されている。また、カラーフィルター分野において特開平9-325494号公報には、重合性不飽和基を有するジオール化合物と酸二無水物とを反応させて得られたカルボキシ基含有交互共重合体が提案されている。また、特開平9-325493号公報には、重合性不飽和基を有するジオール化合物と酸二無水物とを反応させて得られたカルボキシ基含有交互共重合体の末端水酸基にジイソシアネート化合物を反応させ、可撓性（フレキシブル性）を持たせた樹脂が提案されている。

【0003】これまで、フレキシブルプリント配線基板といわれているポリイミド基板に用いるソルダーレジストは、カバーレイフィルムと呼ばれるポリイミドフィル

ムをパターンに合わせた金型を作製し、打ち抜いた後接着剤を用いて貼り付けるタイプや、可撓性を持たせた紫外線硬化型又は熱硬化型のソルダーレジストインキをスクリーン印刷法により塗布するタイプのものであった。一方リジッド（硬質）基板と呼ばれる一般のプリント配線基板は、エレクトロニクスの進歩に伴う高密度化実現のため、ソルダーレジストに対しても高精度、高解像性の要求が高まってきている。従来のスクリーン印刷法では、パターン精度が得られないため、液状フォトレジスト法が提案され、現在50%以上導入されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】フレキシブルプリント配線基板の分野でも高密度化が近年要求されているが、従来の液状フォトレジストではパターン精度は得られるもののラジカル硬化型であるため表面硬化性が低く、また塗膜が硬くポリイミドとの接着性が悪いため、十分な可撓性や耐折性が得られず、又可撓性はある程度得られるものの作業性が悪く耐薬品性、耐熱性が不十分であり問題がある。

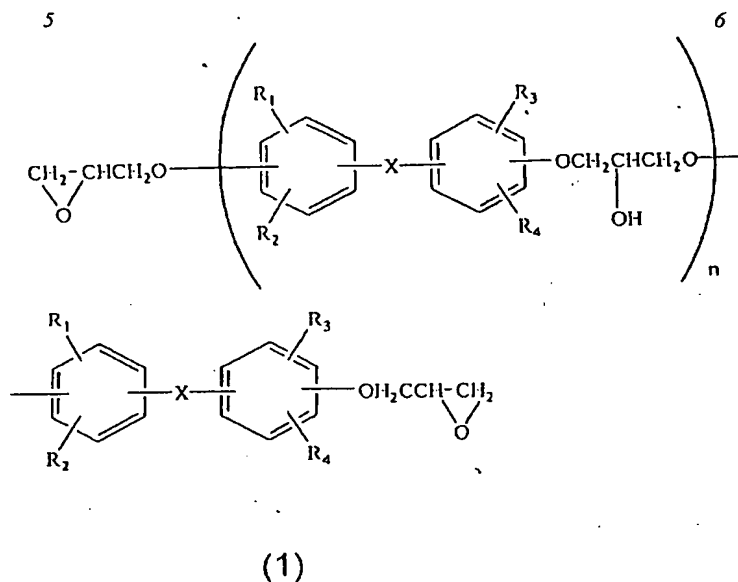
20 【0005】さらに、近年の環境汚染の問題から、生分解性が高く、かつ安全性の高い有機溶剤を使用する方向にあるが、これらの有機溶剤においても引火性等の問題があるため、無溶剤型の樹脂組成物が望まれている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の課題を解決するため鋭意研究の結果、特定のカチオン硬化型ポリカルボン酸樹脂を使用することによって、ドライフィルム化ができ、希アルカリ水溶液中での現像が可能であり、その硬化皮膜も可撓性、耐折性、密着性、耐薬品性、耐熱性等に優れたフレキシブルプリント配線基板用レジストインキ組成物を見出し本発明を完成させた。すなわち本発明は、（1）樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルムレジストにおいて、該樹脂組成物が、式（1）

【0007】

【化3】



(2行で一つの式を表す)

【0008】(式中、R1、R2、R3、R4は、それぞれ水素原子、C1～C4のアルキル基又はハロゲン原子を示し、Xはそれぞれ置換基を有していても良いメチレン基、スルホニル基またはカルボニル基を示し、nは平均値で1～10の数を表す。)で表される化合物のアルコール性水酸基におけるグリシジル化物であってエポキシ当量が200～400g/当量であるエポキシ樹脂(a)とモノカルボン酸(b)との付加生成物と二塩基酸無水物(c)との反応生成物であるポリカルボン酸樹脂(A)、光カチオン重合開始剤(B)及び硬化成分(C)を必須成分とする樹脂組成物であることを特徴とする光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト、(2)

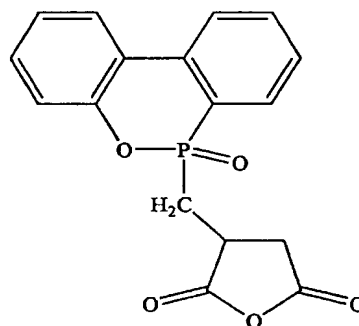
モノカルボン酸(b)が、アルコール性ヒドロキシ基を有するモノカルボン酸化合物である(1)記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト、(3) アルコール性ヒドロキシ基を有するモノカルボン酸化合物が、ジメチロールプロピオン酸またはジメチロールブタン酸である(1)または(2)に記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト、(4) モノカルボン酸(b)の付加率が、エポキシ樹脂(a)のエポキシ当量の10～70モル%である(1)乃至(3)のいずれか一項記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト、(5)

二塩基酸無水物(c)が、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸または、下記式(2)

【0009】

【化4】

20



(2)

30 【0010】の中から選択してなる1種または2種以上の二塩基酸無水物である(1)乃至(4)のいずれか一項記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト、

(6) ポリカルボン酸樹脂(A)の固形分酸価が、50～150mg・KOH/gの範囲にある(1)乃至(5)のいずれか一項記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジスト、(7) (1)乃至(6)のいずれか一項記載の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストを保護フィルムを剥離しながら、基板に熱圧着する工程、支持フィルム上にパターンマスクを置き露光する工程、露光後加熱を行う工程、支持フィルムを剥離する工程、アルカリ水溶液にて現像する工程及びポストキュアをする工程を経て硬化パターンを得ることを特徴とするパターンニング方法、(8) (7)に記載の光カチオン硬化型樹脂組成物の硬化物、(9) (8)に記載の硬化物の層を有するプリント基板を提供することにある。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストは、前記で式(1)表される化合物のアルコール性水酸基におけるグリシジル化物であってエ

50 ポキシ当量が200～400g/eqであるエポキシ樹

脂 (a) とモノカルボン酸 (b) との付加生成物と二塩基酸無水物 (c) との反応生成物であるポリカルボン酸樹脂 (A)、光カチオン重合開始剤 (B) 及び硬化成分 (C) を必須成分とする樹脂組成物を支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルムレジストである。

【0012】前記式 (1) において、R1、R2、R3、R4 は、それぞれ、水素原子、C1～C4 のアルキル基、もしくはハロゲン原子である。X は、それぞれ置換基を有していても良いメチレン基、スルホニル基またはカルボニル基であり、n は平均値で 1～10 の数である。前記式 (1) において、C1～C4 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等があげられ、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等があげられる。置換基を有していても良いメチレン基としては、例えばメチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基等があげられる。また、n は平均値で 1～10 の数、好ましくは 2～7 の数である。なお、n は式 (1) の化合物のエポキシ当量より計算できる。前記式 (1) において、R1、R2、R3、R4、X の好ましい組み合わせとしては、例えば R1、R2、R3、R4 のいずれもが水素原子で、X がメチレン基またはイソプロピリデン基があげられる。このようなものとして、例えば NER7000 シリーズ、NER1000 シリーズ (いずれも日本化薬 (株) 製) があげられる。n は 2 から 7 が好ましい。

【0013】本発明のドライフィルムレジストに使用するポリカルボン酸樹脂 (A) は、前記のエポキシ樹脂 (a) とモノカルボン酸 (b) とを反応させ、更に二塩基酸無水物 (c) を反応させて得ることができる。具体的には、第一の反応で、エポキシ樹脂 (a) のエポキシ当量の 10～70 モル%にあたる量のモノカルボン酸 (b) のカルボキシル基とエポキシ基を付加反応させることによりヒドロキシ基が形成され、第二の反応で、生成されたもしくは導入されたヒドロキシ基と二塩基酸無水物 (c) とを半エステル化させることにより得られる。

【0014】本発明のドライフィルムレジストに使用するポリカルボン酸樹脂 (A) を合成する際に使用されるモノカルボン酸 (b) としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、(メタ) アクリル酸、桂皮酸、シアノ桂皮酸、モノメチロールプロピオン酸、ジメチロールプロピオン酸、モノメチロールブタン酸、ジメチロールブタン酸等が挙げられ、これらのモノカルボン酸 (b) は一種または二種以上混合して使用することができる。特にエポキシ樹脂 (a) のエポキシ基とモノカルボン酸 (b) とを反応させて得られる化合物に後述する二塩基酸無水物 (c) と反応可能な多くのアルコール性ヒドロ

キシ基を導入することができるジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が好ましい。

【0015】これらのモノカルボン酸 (b) の付加率は、エポキシ樹脂 (a) のエポキシ当量の 10～70 モル%であることが好ましい。付加率が 10 モル%未満の場合、生成もしくは導入されるアルコール性ヒドロキシ基の量が低く、二塩基酸無水物 (c) の導入量が低くなり、アルカリ水溶液現像性が低下する。また、付加率が 70 モル%を超えると、残存するエポキシ基の量が少なくなり、カチオン硬化性が不充分となるので好ましくない。

【0016】エポキシ樹脂 (a) とモノカルボン酸 (b) との反応は、ヒドロキシ基を有さない溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等の有機溶剤類中で反応させる。

【0017】反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して 0.1～10 重量%である。その際の反応温度は 60～150℃であり、また反応時間は、好ましくは 5～60 時間である。この反応で使用する触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチピン、メチルトリフェニルスチピン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0018】本発明のドライフィルムレジストに使用するポリカルボン酸樹脂 (A) を合成する際に使用される二塩基酸無水物 (c) としては例えば、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸または上記式 (2) で示される化合物の中から選択してなる 1 種または 2 種以上の二塩基酸無水物が挙げられる。

【0019】これらの二塩基酸無水物 (c) は一種または二種以上混合して使用することができる。二塩基酸無水物 (c) は、エポキシ樹脂 (a) とモノカルボン酸 (b) との反応により生成もしくは導入されたヒドロキシ基に付加することにより半エステル化され、カルボン

酸を生成する。この生成したカルボン酸は、アルカリ水溶液現像性を持たせるため必要不可欠なものであり、本発明のポリカルボン酸樹脂 (A) の固形分酸価が、 $50 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ となるようにすることが好ましい。固形分酸価が $50 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 未満の場合は、後述する樹脂組成物のアルカリ水溶液現像性が著しく低下し、最悪の場合現像できなくなるので好ましくない。一方固形分酸価が $50 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ を超える場合、アルカリ水溶液現像性が高すぎ、現像密着性が低下したり、最悪の場合パターンが得られなくなる恐れがある。

【0020】エポキシ樹脂 (a) とモノカルボン酸

(b) との反応生成物と二塩基酸無水物 (c) との反応は、反応後の固形分酸価が前述の範囲で示される量となるような計算量を反応させることによって得られる。その際の反応温度は通常 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、反応時間は $1 \sim 10$ 時間である。

【0021】本発明のドライフィルムレジストに使用するポリカルボン酸樹脂 (A) を得るために使用するエポキシ樹脂 (a) は、式 (1) の化合物のアルコール性水酸基とエピクロヒドリン等のエピハロヒドリンを、好ましくはジメチルスルホキシドの存在下に、反応させることによって得ることができる。エピハロヒドリンの使用量は、式 (1) の化合物におけるアルコール性ヒドロキシ基 1 当量に対し、1 当量以上使用すれば良い。しかしながら、アルコール性ヒドロキシ基 1 当量に対し、1.5 当量を超えて使用すると、増量した効果はほとんどなくなる一方容積効率も低下するので好ましくない。

【0022】ジメチルスルホキシドを用いる場合その使用量は、式 (1) で示される化合物に対して $5 \sim 300$ 重量% が好ましい。この量が 5 重量% 未満の場合、式

(1) の化合物におけるアルコール性ヒドロキシ基とエピハロヒドリンとの反応が遅くなり長時間の反応が必要となり、一方 300 重量% を越えると増量した効果はほとんどなくなり、容積効率も低下するので好ましくない。

【0023】反応を行う際、アルカリ金属水酸化物を使用することができる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が使用できるが水酸化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、式 (1) の化合物のアルコール性ヒドロキシ基全量をエポキシ化したい場合は過剰に使用しても良いが、アルコール性ヒドロキシ基 1 当量に対して、2 当量を超えて使用すると、高分子化が起こる傾向にある。

【0024】アルカリ金属水酸化物は固形でも水溶液の状態で使用しても差し支えない。反応温度は、 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましい。反応温度が 30°C 未満の場合反応が遅くなり長時間の反応が必要となり、一方 100°C を越えると副反応が多く起こるので好ましくない。

【0025】本発明の光カチオン硬化型ドライフィルム

レジストに含有するポリカルボン酸樹脂 (A) の量は、組成物の固形分を 100 重量部としたとき、 $10 \sim 90$ 重量部が好ましく、特に好ましくは、 $20 \sim 80$ 重量部である。

【0026】本発明の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストに使用される光カチオン重合開始剤 (B) は、可視光線、紫外線、X線、電子線等のエネルギー線を照射することにより、ブレンステッド酸やルイス酸を発生し、ポリカルボン酸樹脂 (A) に残存するエポキシ基の重合反応を開始する。光カチオン重合開始剤 (B) としては、例えばジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられる。

【0027】具体的には、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロボーレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロボーレート、4, 4'-ビス[ビス(2-ヒドロキシエトキシフェニル)スルフォニオ]フェニルスルフィドビスヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート等を挙げることができる。光カチオン重合に関する詳細な記述は、日刊工業新聞社発行の“フォトポリマーテクノロジー：山岡亜夫・永松元太郎編”の光カチオン重合の項にある。

【0028】光カチオン重合開始剤 (B) の市販品としては例えば、カヤラッド PCI-220、カヤラッド PCI-620 (商品名：いずれも日本化薬製)、UVI-6990 (商品名：ユニオンカーバイド製)、アデカオプトマー SP-150、アデカオプトマー SP-170 (商品名：いずれも旭電化製)、CIT-1370、CIT-1682、CIP-1866S、CIP-2048S、CIP-2064S (商品名：いずれも日本曹達製)、DPI-101、DPI-102、DPI-103、DPI-105、MPI-103、MPI-105、BBI-101、BBI-102、BBI-103、BBI-105、TPS-101、TPS-102、TPS-103、TPS-105、MDS-103、MDS-105、DTS-102、DTS-103 (商品名：いずれも、みどり化学製) 等を挙げることができる。

【0029】本発明の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストに含有する光カチオン重合開始剤 (B) の使用量は、組成物の固形分を 100 重量部としたとき、 $0.5 \sim 20$ 重量部が好ましく、特に好ましくは、 $1 \sim 15$ 重量部である。

【0030】さらに必要に応じて、アントラセン、9、

10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、9, 10-ジプロポキシアントラセン、2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9, 10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9, 10-ジプロポキシアントラセン、2-エチル-9, 10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセン、フルオレン、ピレン、スチルベン、4'-ニトロベンジル-9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、4'-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、4'-ニトロベンジル-9, 10-ジプロポキシアントラセン-2-スルホネート等の増感剤を併用して使用することができるが、樹脂溶液を得るための溶剤への溶解性及び樹脂組成物への相溶性の点で特に2-エチル-9, 10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセンが好ましい。これら増感剤の使用量は、光カチオン重合開始剤(B)に対し、1~200重量%、より好ましくは、5~150重量%である。

【0031】本発明の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストに用いられる硬化成分(C)は、現像後の加熱硬化の際に前述のポリカルボン酸樹脂(A)中のカルボキシル基と熱反応し、硬化塗膜に耐アルカリ性、耐溶剤性、耐熱性、電気絶縁性を付与するものである。硬化成分(C)としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリシヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0032】フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-770(大日本インキ化学工業(株)製)、D. E. N438(ダウ・ケミカル社製)、エピコート154(油化シェルエポキシ(株)製)、RE-306(日本化薬(株)製)等があげられる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-695(大日本インキ化学工業(株)製)、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S(日本化薬(株)製)、UVR-6650(ユニオンカーバイド社製)、ESCN-195(住友化学工業(株)製)等があげられる。

【0033】トリシヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えばTACTICX-742(ダウ・ケミカル社製)、エピコートE1032H60(油化シェルエポキシ(株)製)等があげられる。ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンEXA-7200(大日本インキ化学工業(株)製)、TACTIX-556(ダウ・ケミカル社製)等があげられる。

【0034】ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、

例えばエピコート828、エピコート1001(油化シェルエポキシ製)、UVR-6410(ユニオンカーバイド社製)、D. E. R-331(ダウ・ケミカル社製)、YD-8125(東都化成社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、UVR-6490(ユニオンカーバイド社製)、YDF-8170(東都化成社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂等があげられる。

【0035】ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばYX-4000(油化シェルエポキシ(株)製)のビスシレノール型エポキシ樹脂やYL-6121(油化シェルエポキシ(株)製)等があげられる。ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-880(大日本インキ化学工業(株)製)、エピコートE157S75(油化シェルエポキシ(株)製)等があげられる。

【0036】ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂としては、例えばNC-7000(日本化薬社製)、EXA-4750(大日本インキ化学工業(株)製)等があげられる。脂環式エポキシ樹脂としては、例えばEHPE-3150(ダイセル化学工業(株)製)等があげられる。複素環式エポキシ樹脂としては、例えばTEPIC, TEPIC-L, TEPIC-H, TEPIC-S(いずれも日産化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0037】硬化成分(C)は、単独または2種以上の混合物として用いられ、本発明の組成物に含まれる硬化成分(C)の量は、ポリカルボン酸樹脂(A)の量をm(g)、酸価をAV(mg・KOH/g)、硬化成分(C)のエポキシ当量をWPE(g/eq)としたとき、 $m \times AV \times WPE / 56110$ から求められる計算量の30%~150%の量が好ましく、特に好ましくは50~130%の量である。この量が150%以上の場合、アルカリ現像性が低下し、最悪の場合パターンが得られなくなる恐れがある。また、この量が70%未満の場合、ポリカルボン酸樹脂(A)に残存するカルボキシル基の量が多くなるため、プリント配線を浸食する恐れや、電気特性を低下させる原因となることがある。

【0038】本発明の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストに使用される樹脂組成物には、更に、塗布適性、耐熱性、密着性、硬度等の特性を向上する目的で、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉、テフロン粉等の充填剤が使用できる。その使用量は、樹脂組成物の固形分を100重量部としたとき、60重量部以下が好ましく、特に好ましくは5~40重量部である。

【0039】更に、必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの

着色剤、アスベスト、オルペン、ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および／または、レベリング剤のような添加剤類を適量加えることができる。

【0040】本発明の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストに使用される樹脂組成物は、(A)、(B)及び(C)成分、また必要に応じて前述した充填剤もしくは添加剤等を、好ましくは前記の割合で配合し、ビーズミル等で均一に混合、溶解、分散等することにより得ることができる。また、後述するドライフィルム作成時の粘度調整のため、所望により溶剤を併用しても良い。この溶剤は配合成分製造時の溶剤でも良い。溶剤としては、例えばアセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤、γ-ブチロラクトン等の有機溶剤類が挙げられる。

【0041】本発明の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストは、次のようにして作成することができる。すなわち(A)、(B)及び(C)成分、また必要に応じて前述した充填剤、添加剤、もしくは溶剤等を、好ましくは前記の割合で配合し、ビーズミル等で均一に混合、溶解、分散等することにより樹脂組成物の溶液を得、この樹脂溶液を、カーテンコーター、ロールコーター、バーコーター等の塗布方法を用いて、ポリエチレンテレフタレートフィルムのような支持フィルムに塗布し、溶剤を揮発させフィルムとし、ポリエチレンフィルムのような保護フィルムをこの上に貼り付けドライフィルム形態とする。この樹脂層の膜厚は通常5〜300μm程度で、10〜250μm程度が好ましい。

【0042】このようにして得られた光カチオン硬化型ドライフィルムレジストは、保護フィルムを剥離させ樹脂層を基板に、熱圧着や加熱ロール圧着、もしくは真空加熱圧着することによりプリント配線基板、半導体基板等の基板上に貼り付ける。このときの加熱工程は、樹脂を軟化させ、基板に樹脂層密着させるために必要な工程である。このときの温度は、40℃〜100℃が好ましく、特に好ましくは、50℃〜90℃である。

【0043】得られたドライフィルム貼り付け基板は、支持フィルムを剥離すること無しに、支持フィルム側から、所望のマスクを通して露光される。露光は、可視光線、紫外線、X線、電子線等のエネルギー線照射により

行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（例えばエキシマーレーザー）等の紫外線発生機を用いればよい。この露光工程の際、光カチオン重合開始剤(B)が分解し、硬化触媒を発生させる。

【0044】露光されたドライフィルム貼り付け基板は、支持フィルムを剥離すること無しに加熱される。この加熱工程は、光カチオン重合開始剤(B)から発生した硬化触媒によりポリカルボン酸樹脂(A)と硬化成分(C)とを重合もしくは架橋を促進させるために行われる。このときの温度は、60℃〜120℃が好ましく、特に好ましくは、70℃〜100℃である。加熱方法としては、オーブンを通過させる方法や、加熱ロールを通す方法等が使用できる。

【0045】露光後の過熱工程を経たドライフィルム貼り付け基板は、支持フィルムを剥離し現像される。現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウムのような無機塩の水溶液や、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノメタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンのような有機アミン水溶液、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシドのようなアンモニウムハイドロオキシド等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上組み合わせる用いることができる。また、その温度は、15〜45℃の間で任意に調節することができる。この現像液中に界面活性剤、消泡剤などを少量混入させてもよい。

【0046】現像された基板は、さらにポリカルボン酸樹脂(A)と硬化成分(C)とを重合もしくは架橋を充分行うためポストキュアされる。このときの温度は、100℃〜200℃が好ましく、特に好ましくは、120℃〜180℃である。また、所望により、ポストキュア工程を行う前に、基板を前面露光し残存する光カチオン重合開始剤(B)を光分解させ触媒を発生させても良い。

【0047】本発明の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストから得られる硬化物は、柔軟性を有しており、フレキシブルプリント配線基板用ソルダーレジストとして有用である他、層間絶縁膜、接着剤、封止材等としても使用できる。

【0048】

【実施例】以下、本発明の実施例により更に具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

【0049】合成例

(ポリカルボン酸樹脂(A)の合成) 1Lフラスコに反応溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート91.1g、エポキシ樹脂(a)としてエポキシ当量300.72のNER-7000(商品名:日

本化薬製エポキシ樹脂：ビスフェノールF型エポキシ樹脂（ n ＝約6）とエピクロロヒドリンを反応させて得られたエポキシ樹脂を298.0g仕込み、70℃に加熱し樹脂を溶解させた。この樹脂溶液にモノカルボン酸（b）としてジメチロールプロピオン酸を66.5g（付加率50モル%）、反応触媒としてトリフェニルフォスフィンを1.37g加え、100℃に加熱し18時間反応させた。反応液の酸価が1mg・KOH/g以下になったことを確認し、クミルハイドロパーオキサイドを1g加え、100℃の温度で1時間加熱し、触媒として用いたトリフェニルフォスフィンを酸化し触媒活性をなくした。次に反応液に二塩基酸無水物（c）としてテトラヒドロ無水フタル酸135.6g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート178.1g加え、100℃の温度で6時間反応させて本発明のポリカルボン酸樹脂（A）を得た。固形分濃度は65%であり、固形分酸価を測定したところ、105mg・KOH/gであった。この樹脂溶液を（A-1）とする。

【0050】実施例1（光カチオン硬化型樹脂組成物）ポリカルボン酸樹脂（A）として合成例で得られた樹脂溶液（A-1）48.4g、光カチオン重合開始剤（B）として、カヤラッドPCI-220（商品名：日本化薬製スルホニウム塩系光カチオン重合開始剤）を5.5g、増感剤として2-エチル-9,10-ジ（メトキシエトキシ）アントラセンを5.5g、硬化成分（C）としてNER-7000の75%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液（商品名：日本化薬製ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エポキシ当量300.7）を22.5g、フィラー成分として、微細球状シリカを13.4g、着色剤としてピグメントグリーンを0.75g、レベリング剤、消泡剤としてBYK-354、BYK-057（商品名：いずれもビックケミー製）をそれぞれ0.75gずつ添加しさらに濃度調整剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを2.4g加え、ビーズミルにて混練し均一に分散・溶解させアルカリ水溶液現像性光カチオン硬化型樹脂組成物を得た。

【0051】得られた組成物をロールコート法により、支持フィルムとなるポリエチレンテレフタレートフィルムに均一に塗布し、温度70℃の熱風乾燥炉を通過させ、厚さ20μmの樹脂層を形成した後、この樹脂層上に保護フィルムとなるポリエチレンフィルムを貼り付け、本発明の光カチオン硬化型ドライフィルムレジストを得た。得られたドライフィルムを銅張りポリイミドフィルム基板（銅厚/12μm・ポリイミドフィルム厚/25μm）に、温度80℃の加熱ロールを用いて、保護フィルムを剥離しながら樹脂層を基板全面に貼り付けた。

【0052】次いで、レジストパターンを有するネガフィルム及びステップタブレット21段（コダック社製

No. 2) を支持フィルムに密着させ、紫外線露光装置（（株）オーク製作所、型式HMW-680GW）を用いて、紫外線を照射した（照射量1000mJ/cm²）。照射後の基板を温度80℃の熱風乾燥炉を通過させ、硬化反応を促進させた。冷却後、支持フィルムを樹脂から剥離し、1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、未照射部分を溶解除去した。得られた膜は表面硬化性が良く、光沢性が良好で現像残渣が全くなく、50μmのパターンが解像されていた。また、ステップタブレット法による感度は、9段であった。

【0053】その後、150℃の熱風乾燥器で60分加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する試験片について、後述の密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐屈性、耐折性の試験を行なった。試験方法及び結果は次の通りである。

【0054】（密着性試験）JIS K5400に準じて、試験片に1mmのごはん目を100ヶ作りセロテープによりピーリング試験を行ったところ剥離は全くなかった。

（鉛筆硬度）JIS K5400に準じて評価を行ったところ硬度は5Hであった。

（耐溶剤性）試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬した。外観に異常がないか確認した後、セロテープによるピーリング試験を行ったところ剥離は全くなかった。

【0055】（耐酸性）試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分間浸漬した。外観に異常がないか確認した後、セロテープによるピーリング試験を行ったところ剥離は全くなかった。

（耐熱性）試験片にロジン系ブラックスを塗布し260℃の半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープによるピーリング試験を行ったところ、3サイクルまで剥離は全くなかった。

（耐屈曲性）JIS K5400に準じて行った。試験片を用いて、心棒の直径は2mmとし、クラック発生の有無を観察したところ剥離もしくはクラックは生じなかった。

（耐折性）JIS K5016に準じて行った。折り曲げ面の曲率半径は0.38mmとし、クラックが入るまでの折り曲げ回数を測定したところ100回以上折り曲げても剥離もしくはクラックは生じなかった。

【0056】これらの評価から明かなように、本発明のアルカリ水溶液現像性光カチオン硬化型樹脂組成物及びその硬化物は、現像性、感光性、表面硬化性に優れ、その硬化物は、耐屈曲性、耐折性、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性等に優れている。

【0057】

【発明の効果】本発明の光カチオン硬化型ドライフィル

ムレジストは、溶剤を使用せず基板上に樹脂層を形成することができ、パターンを形成したフィルムを通して可視光線、紫外線、X線、電子線等のエネルギー線を照射後未露光部分を現像する際のアルカリ水溶液現像性、感光性、表面硬化性が良好で、得られた硬化物は、耐屈曲

性、耐折性、密着性、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性等も十分に満足するものであり、特に、フレキシブルプリント配線板用液状ソルダーレジスト用ドライフィルムとして適している。